

Pigment with day-light fluorescence

Publication number: CN1337988

Publication date: 2002-02-27

Inventor: BOTTY G (DE); HINTZEN H T (DE); VANKREVEL J W H (DE)

Applicant: PATRA PATENT TREUHAND (DE)

Classification:

- international: C09K11/59; C09C1/00; C09K11/66; C09K11/77; C09K11/79; H01L33/00; C09K11/59; C09C1/00; C09K11/66; C09K11/77; H01L33/00; (IPC1-7): C09K11/79

- European: C09K11/77N6; C09K11/77N7

Application number: CN20008003011 20001130

Priority number(s): EP19990123747 19991130

Also published as:



EP1104799 (A1)
WO0140403 (A1)
WO0139574 (A1)
US6682663 (B2)
US6649946 (B2)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for CN1337988

Abstract of corresponding document: EP1104799

Red emitting luminescent material with a host lattice of the nitridosilicate type $MxSi_yN_z:Eu$, wherein M is at least one of an alkaline earth metal chosen from the group Ca, Sr, Ba and wherein $z = 2/3x + 4/3y$.

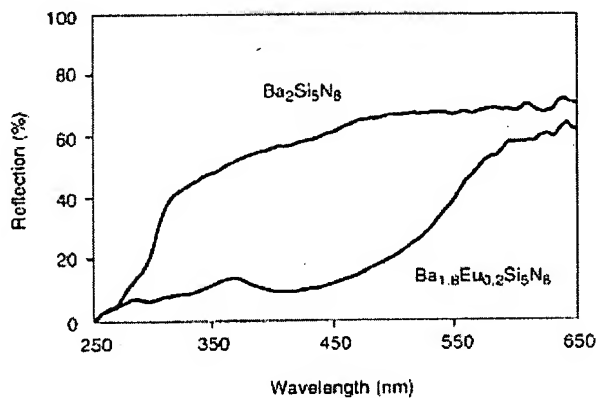


FIG. 1

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00803011.1

[43] 公开日 2002 年 2 月 27 日

[11] 公开号 CN 1337988A

[22] 申请日 2000.11.30 [21] 申请号 00803011.1

[30] 优先权

[32] 1999.11.30 [33] DE [31] 99123747.0

[86] 国际申请 PCT/EP00/12047 2000.11.30

[87] 国际公布 WO01/39574 英 2001.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.23

[71] 申请人 电灯专利信托有限公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 G·博蒂 H·T·欣岑

J·W·H·范克雷维尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

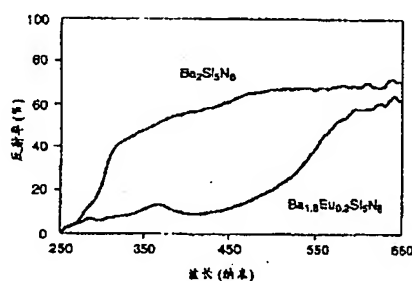
代理人 卢新华 邵红

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 日光荧光颜料

[57] 摘要

一种颜料,尤其是黄至红光发射的荧光材料,具有次氮基硅酸盐型 $M_zSi_zN_z$: Eu 的主晶格,其中 M 是选自 Ca、Sr、Ba 族的至少一种碱土金属,而其中 $z = 2/3x + 4/3y$ 。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

说明书

日光荧光颜料

技术领域

- 5 本发明涉及一种日光荧光的颜料,更具体涉及,但非仅仅涉及在日光或人造光源激发下,吸收兰至绿光并发射黄至红光谱区荧光的一种颜料。此外,其它谱区,尤其紫外光区的吸收也是可能的。更具体地说,这样的颜料可作为光源磷光体,尤其用于光激发二极管(LED)或电灯的光源磷光体。这种颜料属于稀土激活氮化硅类。

10 技术背景

- 对于掺杂 Eu^{2+} 材料观察到通常紫外(UV)-蓝光发射(见:布拉舍(Blasse)及格拉布密尔(Grabmeier)著:“荧光材料”一书(斯普林格出版社(Springer Verlag),海德拜尔(Heidelberg),1994)。有些研究表明,在可见光谱范围的绿及黄区的发射也是可能的[见布
15 拉舍著:“二价镧化物发射的几个特例”,欧洲固态无机化学杂志(Eur. J. Solid State Inorg. Chem.), 33(1996), p 175; 普耳特(Poort)、布洛克波尔(Blokpoel)及布拉舍著:“在钡及锶的铝酸盐及镓酸盐中 Eu^{2+} 的荧光性”,化学材料(Chem. Mater.), 7(1995), p 1547; 普耳特、赖恩豪特(Reijnhoudt)、范德库普(Van der Kuip)
20 及布拉舍)著:“硅酸盐主晶格中 Eu^{2+} 与列中碱土金属离子的荧光”,合金及组合物杂志(J. Alloys and Comp.), 241(1996), p75]。迄今,仅在某些特殊情况下观察到了 Eu^{2+} 红荧光,诸如在碱土金属硫化物及相关石盐型(rock-salt type)晶格中(见:中尾著:“由 Eu^{2+} 离子激活后的 MgS 、 CaS 及 CaSe 磷光体的荧光中心”,日本物理协会会
25 志(J. Phys. Soc. Jpn.) 48 (1980), p534); 在碱土金属硫代镓酸盐中(见:达沃洛斯(Davolos)、加西亚(Garcia)、福阿塞尔(Fouassier)及哈根缪勒(Hagenmuller)著:“锶及钡的硫代镓酸盐中 Eu^{2+} 的荧光”,固态化学杂志, 83(1989), p 316)及在某些硼酸盐中(见:迪亚兹(Diaz)及凯斯蔡尔(keszler)著“固态硼酸盐中的
30 红、绿及蓝 Eu^{2+} 荧光:结构-特性关系”,材料研究简报(Mater. Res. Bull), 31(1996), p147)。在碱土金属四氮化三硅中的 Eu^{2+} 荧光迄今只报道有对于 $\text{MgSiN}_2:\text{Eu}$ 的(见:盖多(Gaido)、杜布洛夫斯基

(Dubrovskii)和朱可夫(Zykov)著:“由铈激活的 MgSiN_2 光致荧光”, 苏联科学院简报, 无机材料(Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.,) 10 (1974), p. 564); 杜布洛夫斯基、朱可夫和切尔诺维茨(Chernovets)著:“稀土激活 MgSiN_2 的荧光”, 苏联科学院简报, 无机材料(Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.), 17, (1981) p. 1421)及对于 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 的(见:利姆(Lim), 李(Lee), 张(Chang)著:“用于薄膜电致荧光器件的 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SiN}_2:\text{Tb}$ 的光致荧光特征, 无机和有机电致荧光(Inorganic and Organic Electroluminescent), 柏林, Berlin, 科学与技术出版社(Wissenschaft und Technik Verlag), (1996), p. 363)。对于二者, 在光谱中绿和绿/蓝部分中均发现了 Eu^{2+} 荧光。

次氮基硅酸盐的新主晶格是基于交联的 SiN_4 四面体的三维网络, 其中结合了碱土金属离子($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ 和 Ba)。这种晶格例如有 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (见:施列佩尔(Schlieper)和施利克(Schlick)著:“次氮基矽酸盐 I, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 高温合成及晶体结构”, 无机实用(宇宙)化学杂志(Z. Anorg. Allg. Chem.) 621, (1995), p. 1037)、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 及 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (见:施列佩尔、密卢斯(Millus)和施利克著:“次氮基矽酸盐 II, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 和 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的高温合成及晶体结构”, 无机实用化学杂志 621, (1995), p. 1380)和 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ (见:胡泊尔茨(Huppertz)和施尼克(Schnick)著:“高缩次氮基硅酸盐 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ 中边缘共享的 SiN_4 四面体, 欧洲化学杂志 3 (1997), p 249)。晶格类型表述于表 1 中。

硫化物基磷光体(例如碱土硫化物)对于发光应用是不太如意的, 尤其对于 LED 场合, 因为它们与包囊树脂体系互相作用, 而部分遭受水解腐蚀。红发射 Eu^{2+} 激活的硼酸盐已表明在 LED 的操作温度下温度骤冷(temperature quenching)到某种程度。

发明披露

因此, 本发明目的在于避免已有技术的弊端。本发明另一目的在于提供一种日光荧光的颜料。还有一个目的在于提供一种可在波长约 200 至 500 纳米, 优选在 300 至 500 纳米激发且化学及热稳定性高的黄至红光发射荧光材料。

对于 LED 场合高达至少 100°C 时特别高的稳定性是非常希望的。其典型操作温度约 80°C 。

这些目的是通过按照权利要求 1 表征的特征实现的。在从属权利要求中均可找到有利的实施方案。

该新颜料表明至少在蓝绿光谱范围吸收。而且它们还表明吸收时发射荧光。那些掺杂 Eu^{2+} 的荧光材料表明了从黄至红光谱区的发射，尤其在长波长的红、橙或黄色发射。这些颜料是基于碱土金属的四氮化三硅材料作为主晶格。当用作磷光体时，它们非常有希望，尤其对于 LED 的应用。迄今，白色 LED 是通过将蓝发射二极管与黄发射磷光体结合而实现的。这种结合只是彩色重显不佳。可通过采用多色（例如红-绿-蓝色）体系来达到更好的性能。典型地，可将该新材料与绿发射（或黄色发射）的磷光体一起使用，该磷光体例如铝酸锶 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ，其发射最大值是在 520 纳米附近。

详细而言，该日光荧光新颜料采用了一种次氨基硅酸盐型 $\text{M}_z\text{Si}_x\text{N}_y:\text{Eu}$ 的主晶格，其中 M 是选自 Ca、Sr、Ba 族的至少一种碱土金属，而且其中 $z = 2/3x + 4/3y$ 。氮的加入增加了共价键与配体领域分裂的比例。从而与氧化物晶格相比，导致激发与发射谱带明显向更长波长位移。

该颜料优选属于其中 $x=2$ 及 $y=5$ 的类型。在另一优选实施方案中，该颜料属于其中 $x=1$ 及 $y=7$ 的类型。

颜料中金属 M 优选为锶，因为所得磷光体是发射较短的黄至红波长。因此其效率比大部分其它所选金属 M 的更高。

在进一步实施方案中，该颜料采用不同金属的混合物，例如采用 Ca (10 原子%) 与 Ba (余量) 一起作为组分 M。

这些材料表明，在 UV 和蓝色可见光谱中 (高达 450 纳米以上) 吸收强和激发好，量子效率高和骤冷温度低至 100 °C。

它可用作为着色商品的颜料，或作为荧光转化 LED 的磷光体，尤其与蓝光发射主源连同一种或多种其它磷光体 (红和绿) 一起时。

附图简述

图 1: 未经掺杂的 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 和 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的漫反射光谱;

图 2: 未经掺杂的 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ 和 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 的漫反射光谱;

图 3: $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的发射光谱;

图 4: $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 的发射光谱

图 5-7: $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的几个实施方案的发射光谱;

图 8: $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的发射光谱.

详细实施方案

对 Eu_2O_3 (纯度 99.99 %)、或 Eu (铕) 金属 (99.99 %)、 Ba 金属 (> 99%); Sr 金属 (99%)、 Ca_3N_2 (98%), 或 Ca 粉末 (99.5%) 和 Si_3N_4 (99.9%) 均使用市售的原材料. Ba 和 Sr 为在 550 和 800℃ 氮气氛下灼烧的氮化物. 随后, 在研钵中对 Ca_3N_2 或氮化的 Ba 、 Ca 或 Sr 加以研磨, 并在氮气氛下按化学计量使之与 Si_3N_4 混合. 与碱土金属离子相比, Eu -浓度为 10 原子%. 将该粉末混合物置于钼坩锅中, 在氮/氢气氛下, 在约 1300-1400℃ 的水平管式炉中加以灼烧. 灼烧后, 用粉末 X 射线衍射 (Cu 、 $\text{K}\alpha$ 线) 对该粉料加以表征, X 射线衍射表明所有化合物均已形成.

该未经掺杂的 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 及 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ 均为灰白粉料. 这些未经掺杂的稀土激活四氮化三硅表明, 在可见区 (400-650 纳米) 反射强, 而在 250-300 纳米间 (图 1 和 2) 反射急剧减弱. 反射的下降是由于主晶格的吸收. Eu -掺杂过的样品是橙红色, 但 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 除外, 它是橙黄色的 (表 1). 对于 Eu^{2+} 掺杂的稀土激活四氮化三硅, 强彩色是独特的, 并因此使这些材料成为引人兴趣的橙红色颜料. $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 反射光谱的典型实例说明, Eu 的吸收迭加在主晶格吸收上, 并延伸达至 500-550 纳米 (图 1). 这解释了这些化合物的红-橙色. 对于 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 及 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 也观察到了同样反射光谱.

对于 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$, 铕的吸收在远可见部份更小 (图 2), 这解释了该化合物的橙黄色颜色.

所有样品表明, 紫外线 (UV) 激发下有效荧光在可见光谱橙红色部分中发射最大值 (见表 1). 发射光谱的二个典型实例可见图 3 及 4. 它们表明, 对于 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$, 该发射是在最大值高达 660 纳米的极长波长 (对于 Eu^{2+} 发射) 处 (见图 4). 激发带是在低能处观察到的, 这是由于 Eu^{2+} 5d 带在低能量下的重力中心及 Eu^{2+} 5d 带的强配体域分裂的结果, 正如对于含 N^{3-} 晶格可以预计到的 (见: 范 克雷维尔 (van Krevel)、欣 苓 (Hintzen)、梅泽拉尔 (Metselaar) 和迈杰林克 (Meijerink) 著: "Y-Si-O-N 材料中长波 Ce^{3+} -荧光", 合金和组合物杂志 (J. Alloys and Comp.), 168 (1998), 272).

由于这些材料可因低能激发带将蓝光转变为红光, 所以可将它们

用于白光源，例如用于基于与红、黄及/或绿磷光体结合的主蓝发射光激发二极管(LED) (典型 CaN 或 InGaN) 光源。

表 1

化合物	晶体结构	颜色	发射最大值(纳米)*
$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	单晶	橙红色	600 至 630
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	斜方晶	橙红色	610 至 650
$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	斜方晶	橙红色	620 至 660
$\text{Ba}_2\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$	单晶	橙黄色	640 至 680

*注：取决于激活剂的制备及浓度条件；一般与碱土的离子相比，

5 Eu-浓度典型值可变化 1-10%。

这些发射最大值都显著远在长波长侧。 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$ 型的磷光体是一个具体实施例。其发射谱如图 5 所示。

实现 M 的另一实施方案是应用锌。它可全部或部分替换 Ba、Sr 或 Ca。

10 另一完全或部分替换硅的实施方案是锗。一个具体实施方案是 $\text{Sr}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{Ge}_5\text{N}_8$ 。

对另外一些具体实施例进行了研究：

研究了红发射磷光体 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的制备条件和光学性质。最佳化表明量子效率约 70 %。该发射在 610 和 650 纳米之间是和谐的，
15 这取决于样品中 Eu^{2+} 浓度和加热条件。400 和 460 纳米下的吸收强(反射仅 15-40%)和 80℃ 下荧光的温度骤冷(temperature quenching)低(仅 4%)。未研磨磷光体的粒度在 5 微米以下。这些性质使该磷光体用于 UV 及蓝 LED 非常有意义。

对于氮化物的合成，原材料是 Si_3N_4 (99.9%(主要为 α 相)，阿尔法埃沙(Alfa Aesar)公司)，Sr 金属(枝晶片粒 99.9%，阿尔法埃沙公司)及 Eu_2O_3 (4N)。Sr 金属必须经过氮化，而且如用 Eu 金属替代 Eu_2O_3 ，也必须加以氮化。
20

在玛瑙研钵中在氩手套箱中用手研磨该 Sr 金属，氮化在 800℃ 下用氮进行。这可使之氮化 80% 以上。

25 在再研磨后，将氮化后金属与 Si_3N_4 及 Eu_2O_3 放在一起，也在该手套箱中用手加以研磨及混合。对该化合物加热的典型参数如下：
18℃/分升至 800℃

在 800℃ 下 5 小时

18℃/分升至 T_{end} (1300-1565℃)

在 T_{end} (1300-1565℃) 下 5 小时

H_2 (3.75%) / N_2 , 400 升/小时

5

用 Ca_3N_2 作为原材料制备 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 的样品。

所有样品的概述列于表 1。一般，先将这些样品加热至 800℃，然后在升温 (1300-1600℃) 下对它们第二次加热同样时间。然后研磨这些样品 (在空气中)、过筛及测定。

10

表 1: $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 样品的加热周期参数

代码	Ca/Sr	Eu^{2+} (%)	时间 1 (小时)	温度 1 (℃)	时间 2 (小时)	温度 2 (℃)
EC/HU 31/00	Ca	10	5	800	5	1400
EC/HU 42/00	$\text{Ca}_{0.4}\text{Sr}_{1.4}$	1	5	800	5	1565
EC/HU 41/00	Sr	10	5	800	5	1565
EC/HU 62/00	Sr	1	5	800	5	1400
EC/HU 63/00	Sr	2	5	800	5	1400
EC/HU 64/00	Sr	3	5	800	5	1400
EC/HU 65/00	Sr	5	5	800	5	1400
EC/HU 66/00	Sr	8	5	800	5	1400
EC/HU 67/00	Sr	10	5	800	5	1400

加热后获得的样品表明，对含 10% Eu^{2+} 的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 样品为深橙色。样品 Eu^{2+} 越少，颜色越淡。Ca 样品呈黄橙色。

还有另一个有趣的特征：粉粒非常细，平均粒度 d_{50} 在约 0.5-5 微米之间，一般 $d_{50} = 1.3$ 微米。细微粒尺寸有利于用荧光材料加工

15 LED。例如可在树脂中均匀分布它们。